

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

26.07.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 3月22日
Date of Application:

出願番号 特願2004-082827
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2004-082827]

出願人 鐘淵化学工業株式会社
Applicant(s):

REC'D 10 SEP 2004

WIPO

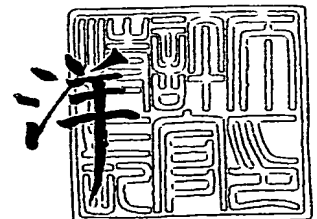
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 8月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 B040128
【提出日】 平成16年 3月22日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01G 09/00
H01G 9/15

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5 - 5 - 3 2 - B 5 0 6
【氏名】 村上 睦明

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5 - 2 - 2 3
【氏名】 立花 正満

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府高槻市上土室 1 - 1 0 - 6 - 4 1 2
【氏名】 古谷 浩行

【発明者】
【住所又は居所】 京都府京田辺市田辺狐川 1 5 3 - 1
【氏名】 山岸 英雄

【特許出願人】
【識別番号】 000000941
【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社
【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 005027
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

少なくともイオン性液体と TCNQ 塩とを必須成分として含む電解質であって、該イオン性液体が含フッ素イオン性液体であることを特徴とする電解質。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の電解質であって、前記イオン性液体のアニオン成分がフッ素を含む分子であることを特徴とする電解質。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の電解質であって、前記イオン性液体の前記アニオン成分が、 BF_4^- 、 PF_6^- 、及び $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ から選択された少なくとも一つであることを特徴とする電解質

【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の電解質であって、さらにアンモニウム塩、四級化アンモニウム塩、三級アミン、有機酸、リン酸から選択された少なくとも一つが、添加されてなることを特徴とする電解質。

【請求項 5】

前記 TCNQ 塩が、N 位をアルキル置換した含窒素複素環化合物をドナーとし、TCNQ をアクセプタとする塩、であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の電解質。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の電解質を用いてなる電解コンデンサ。

【書類名】明細書

【発明の名称】電解質およびそれを用いた電解コンデンサ

【技術分野】

【0001】

本発明は電子伝導性とイオン伝導性とを兼ね備えた電解質に関し、詳しくは電解コンデンサ用電解質及びそれを用いた電解コンデンサに関する。

【背景技術】

【0002】

電解コンデンサは一般にアルミニウム、タンタル、ニオブなどの弁金属を陽極、その表面に形成された酸化皮膜を誘電体とし、該誘電体と電解液を挟んで陰極を形成した構成となっている。この電解コンデンサにおける駆動用電解液には二つの基本的な役割がある。一つは極めて薄い酸化皮膜を保護・修復する陽極酸化性と言われる作用である。他の一つは事実上の陰極としての作用であり、これは陽極上の誘電体から静電容量を引き出す役目を果たしている。

【0003】

第一の作用である陽極酸化性は電解質の有するイオン伝導性に基づきアルミニウムやタンタルの酸化膜を形成する化学作用である。しかし、どのようなイオンが陽極酸化に関与しているかについては、プロトンが重要な役割を果たしている事を除いて明確になっておらず、従って、陽極酸化性を示す電解質の探索は、試行錯誤的に実施されているのが現状である。

【0004】

これに対してもう一方の作用である事実上の陰極としての作用には高い電気伝導性、すなわち高い電子伝導性が求められる。

【0005】

一般に、電解コンデンサ用の電解液としては有機酸や無機酸またはそれらの塩が添加された、エチレングリコールやγ-ブチロラクトンなどの有機溶媒が用いられる。有機酸や無機酸またはそれらの塩としては、具体的には、リン酸、ギ酸、酢酸、アジピン酸アンモニウム、コハク酸アンモニウム、三級アミン類、四級アンモニウム塩などが用いられる。このような電解質及び溶媒からなる電解液を用いる複合電解液系が用いられる理由は、上記のようなイオン伝導性と電子伝導性を兼ね備えた電解質とするためである。（非特許文献1、2、3、4を参照のこと。）

しかしながら、このような液体電解質は上記のような添加物を加える事により、伝導度の向上を図っているもののその値はせいぜい 10^{-3} S/cm 程度であり、低インピーダンスコンデンサの実現には不十分なものであった。またこのような液体電解質には、用いられた溶媒の蒸発によるドライアップと言う現象があり、長期寿命や耐熱性には不十分な特性であった。

【0006】

このような特性を改善するために、近年溶媒を含まない固体状のコンデンサが開発されている。例えば、溶媒を用いずに共役二重結合を有する含窒素複素環カチオンもしくは共役二重結合を有する含窒素複素環からなる電解質塩を、熔融または熔融後固化させてコンデンサ用電解質を構成する検討がなされている（例えば特許文献1を参照のこと）。

【0007】

また、溶媒を用いずにカルボン酸塩とカルボン酸を混合して熔融状態にした電解コンデンサ用電解質を、単独もしくはセパレータと共に陽極箔と陰極との間に介在させてコンデンサを構成する検討がなされている（例えば特許文献2を参照のこと）。しかし、これらの電解質は伝導度特性の観点、あるいは価格の観点からまだ不十分で実用化には至っていない。

【0008】

一方、固体コンデンサとしてすでに実用化されている例もある。具体的にはテトラシアノキノジメタン（TCNQと略す）とアンモニウムカチオンとの組み合わせで形成される

電荷移動型の塩（正確にはイオンラジカル塩）を電解質として用いたものである。TCNQ塩には、シンプル塩と呼ばれるTCNQとカチオンの比が1:1である塩と、コンプレックス塩とよばれるTCNQとカチオンの比が1:1以外（1:2や2:3などの塩が知られている）の塩が存在する事が知られている。電解コンデンサ用固体電解質として用いられるのは主にコンプレックス塩である。コンプレックス塩がもっぱら用いられる理由は、コンプレックス塩では0.1~10 S/cm程度の高い電気伝導度の塩が得られ易いこと、コンプレックス塩には弱い陽極酸化能力がある場合がある事（例えば非特許文献5を参照のこと）である。

【0009】

これらのTCNQ塩は上記の電解質及び溶媒からなる電解液に比べてその電気伝導度（電子伝導性）が高いため、それらを電解質とするコンデンサでは内部インピーダンスを低減する事ができ、特に高周波回路用コンデンサとした場合に優れた特性を発揮する。従って、このようなTCNQ塩コンデンサはすでに電解コンデンサの市場の中で重要な地位を形成している。（例えば非特許文献6を参照のこと）

しかしながら、すでに述べた様に電解コンデンサの酸化皮膜の修復性という陽極酸化性作用の点では、従来の電解液をもちいたコンデンサに比較してはるかに劣るものであった。この結果、TCNQ塩コンデンサにおいては高い耐電圧のコンデンサを作るためには化成電圧と使用電圧の比率を大きくして安全を保つ必要があった。具体的には、通常アルミを陽極としてもちいたTCNQ塩コンデンサでは、例えば50V化成を行った場合、16V程度、タンタルを用いたTCNQ塩コンデンサでは、例えば30V化成を行った場合、12V程度までの耐電圧のコンデンサしか製造できないのが現状である。ここで、50V化成とは、弁金属表面に誘電体の酸化皮膜を形成する際に、弁金属に印加する直流電圧が50Vであることを意味する。

【0010】

無論、化成電圧を大きくして耐電圧を上げる事は原理的には可能であるが、その場合には化成電圧が高くなるに従ってコンデンサ容量が小さくなるのでコンデンサの特性としては悪いものとなり、また、化成電圧を高くしても耐電圧はそれに比例して上昇しないので、いずれにしても良い方法とは言えない。

【0011】

以上の様な電解コンデンサに関連した技術とは別に、近年常温で液体状である溶融塩が開発され注目されている。これらはイオン性液体と呼称され、イミダゾリウムやピリジニウム等の四級塩カチオンと適当なアニオン（ Br^- 、 AlCl_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- など）との組合せで構成され、ハロゲンを含む事が多い。イオン性液体は、不揮発性、不燃性、化学的安定性、高イオン伝導性などの特徴を持ち、各種合成や触媒反応などの化学反応に用いられる再利用可能なグリーン溶剤として注目されている。また、一方でLiイオン電池の電解質としての検討や電気二重層コンデンサの電解質としての検討もなされている（例えば特許文献3~9を参照のこと。）。なお、イオン性液体の合成方法については、例えば非特許文献7に総合的な記述がある。しかしながら、イオン性液体を酸化皮膜の修復性つまり陽極酸化性の観点から検討した例は、知られていない。

【特許文献1】特開平5-13278

【特許文献2】特開平5-101983

【特許文献3】特開2000-3620

【特許文献4】特開平10-83821

【特許文献5】特開平11-100347

【特許文献6】特開2002-3478

【特許文献7】WO00/57440

【特許文献8】特開2002-151361

【特許文献9】特開平10-168028

【非特許文献1】電解蓄電器評論、28巻、No1、1頁（1974年）

【非特許文献2】電解蓄電器評論、47巻、No2、100頁（1997年）

- 【非特許文献3】電解蓄電器評論、53巻、No1、101頁(2002年)
【非特許文献4】電解蓄電器評論、46巻、No1、123頁(1995年)
【非特許文献5】S. Yoshimura and M. Murakami, Bull. Chem. Soc. Jap., 50, 3153(1977)
【非特許文献6】鹿熊、他、SANYO TECHNICAL REVIEW Vol. 24, No1, 104(1992)
【非特許文献7】大野弘幸監修、「イオン性液体」シーエムシー出版(2003年)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明の目的は、この様な状況に鑑み、電子伝導性及びイオン伝導性に優れた電解質を提供することである。また、コンデンサ用電解質としたときに、優れた電子伝導性を有することで低インピーダンスの電解コンデンサが、更に、優れた陽極酸化性を有することで高耐電圧の電解コンデンサが構成可能な電解質を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明の第一は、少なくともイオン性液体とTCNQ塩とを必須成分として含む電解質であって、前記イオン性液体が含フッ素イオン性液体であることを特徴とする電解質である。TCNQ塩のすぐれた電子伝導性とイオン性液体のすぐれたイオン伝導性を組み合わせる事により、すぐれた電解コンデンサ用電解質を得る事ができる。種々検討の結果、含フッ素イオン性液体はClやBrを含むイオン性液体と異なり酸化皮膜をエッチングにより侵す事が無く、しかも含フッ素イオン性液体には陽極酸化能力を持つものがある事がわかった。また、含フッ素イオン性液体は各種の各種陽極酸化能を持つ溶質を溶解する能力が高く、しかも蒸気圧が極めて低くドライアップしないためのいため、本発明の目的に好ましく用いる事ができる。

【0014】

本発明の第二は、前記含フッ素イオン性液体であって、特にそのアニオン成分がフッ素を含む分子であることを特徴とする電解質である。アニオン成分がフッ素を含む分子である含フッ素イオン性液体は、特に溶液粘度が低く各種各種の各種陽極酸化能を持つ溶質を溶解する能力が高いため、その様な溶質を溶解したイオン性液体は高い陽極酸化性をしめす。(←簡単に記載下さい。取り敢えずの記載で十分です。)

本発明の第三は、前記電解質であって、前記イオン性液体のアニオン成分が、 BF_4^- 、 PF_6^- 、から選択された少なくとも一つである電解質である。フッ素を含むアニオン成分の中でも BF_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 分子を用いると、各種の電解質を溶解させる事が出来、またカチオンの選択によりすぐれた陽極酸化性を示すイオン性液体を得る事ができるので、本発明の目的に好ましく用いる事ができる。

【0015】

本発明の第四は、前記電解質であって、さらにアンモニウム塩、四級化アンモニウム塩、三級アミン、有機酸、リン酸から選択された少なくとも一つが、添加されてなる電解質である。これらの溶質をイオン性液体に加える事により、本発明の目的である陽極酸化性の能力をさらに向上させる事ができる。

【0016】

本発明の第五は、前記TCNQ塩が、N位をアルキル置換した含窒素複素環化合物をドナーとし、TCNQをアクセプタとする塩を含む事、を特徴とする電解質である。これらのTCNQ塩を用いる事により電子伝導性にすぐれた電解質を得る事ができると共に溶融含浸法によってコンデンサを製造する事が可能となる。

【0017】

本発明の第六は、上記の電解質を用いてなる電解コンデンサであり、本発明の電解質を用いる事によりすぐれたインピーダンス特性と高耐圧特性を実現できる。

【発明の効果】

【0018】

本発明によって電子伝導性とイオン伝導性にすぐれた電解質を得る事ができる、またこれらの電解質を電解コンデンサの電解質として使用する事により、耐電圧特性、インピーダンス特性にすぐれたコンデンサを得る事が出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

我々は上記の課題を解決するために種々のイオン性液体を合成し、そのアルミニウムとタンタルの酸化皮膜に対する影響を測定した。

【0020】

イオン性液体は常温溶融塩とも言われ、イオンのみから構成されているにもかかわらず常温で液体である物を言う。イオン性液体は通常の有機溶媒のように一部がイオン化・解離しているのではなく、イオンのみから形成され100%イオン化していると考えられている。通常イオン性液体は常温で液体であるものを言うが、本発明で用いるイオン性液体は必ずしも常温で液体である必要はなく、コンデンサのエージング処理、あるいは熱処理時に液体となって電解質全体に広がり、酸化皮膜修復時にその発生するジュール熱によって液体となるものであれば良い。

【0021】

一般にイオン性液体はイミダゾリウムなどのカチオンと適当なアニオン (Br^- 、 Cl^- 、 AlCl_4^- 、 BF_4^- 、など) の組合せで構成され、ハロゲンを含む事が多い。種々検討の結果、 AlCl_4^- 、 Cl^- 、 Br^- などをアニオンとするイオン性液体では、イオン性液体自体が酸化膜を腐食・エッチングしてしまい本発明の目的には使用できない事がわかった。

【0022】

しかしながら、アニオンがフッ素を含む分子であるものは酸化膜をエッチングする事無く、しかも陽極酸化能力を有している事が分かった。陽極酸化の能力の程度は分子構造により異なるが、なかでもイオン性液体が親水性であるようなフッ素含有イオン性液体はすぐれた陽極酸化性を有している事が分かった。ここで親水性・疎水性の判断は合成したイオン性液体に水を加え両者が完全に混ざり合う物を親水性と判断し、両者が二層に分離する物を疎水性と判断した。この様なイオン性液体を形成するアニオンとして BF_4^- を用いた場合には親水性のイオン性液体が得られる事が多く、各種イミダゾリウムカチオンやピリジニウムカチオンとの組み合わせで、得られたイオン性液体はすぐれた陽極酸化性を示す。

【0023】

一方、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、を使用したイオン性液体は陽極酸化性の能力は低いものの、各種の溶質に対する溶解性に優れ、適当な溶質の添加によりコンデンサ用の電解質とする事ができる。

【0024】

そこで、我々はこの様な含フッ素イオン性液体に、さらに溶質を添加したものについて各種検討を行った。この場合、添加された溶質は常にイオン性液体中に溶解した状態にあり、前記の様に陽極酸化能力を向上させる働きをもつ。この様な構成の電解質におけるイオン性液体の役割は基本的には溶媒としての役割と同じであるが、通常の有機溶媒を用いた場合に比べイオン性液体は極めて安定で蒸気圧が低いので、ドライアップのおそれがないと言う特徴をもっている。

【0025】

すでに述べた様に、 γ -ブチロラクトンなどの有機溶媒を用いた電解液型の電解コンデンサでは溶質を添加した有機溶媒が用いられるが、有機溶媒が蒸発した後の状態では、添加された溶質は固体状態であるため、酸化皮膜の修復能力である陽極酸化性を発揮する事ができない。これに対して本発明の電解質では、構成成分であるイオン性液体が殆ど蒸発しないので長期使用によっても酸化皮膜の修復能力は保持されるのである。

【0026】

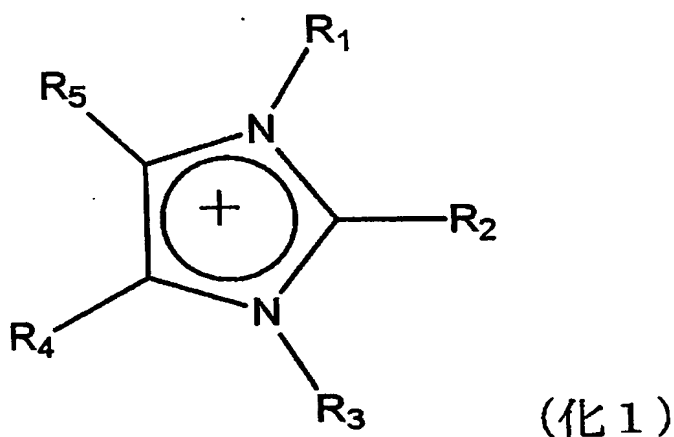
このような目的に適切な溶質としては、アジピン酸アンモニウムなどのアンモニウム塩系添加剤、マレイン酸トリエチルアミンなどのアミン塩系添加剤、マレイン酸第四級アンモニウム、フタル酸第四級アンモニウム、などの四級アンモニウム塩系添加剤、四級化イミダゾリウム塩、リン酸、酢酸などを例示する事ができる。

【0027】

本発明の目的に適切なイオン性液体に用いられるカチオンとしては、イミダゾリウムカチオン（化1）、ピロリジニウムカチオン（化2）、ピリジニウムカチオン（化3）、アンモニウムカチオン（化4）、トリアジン誘導体カチオン（化5）、等を例示することが出来る。

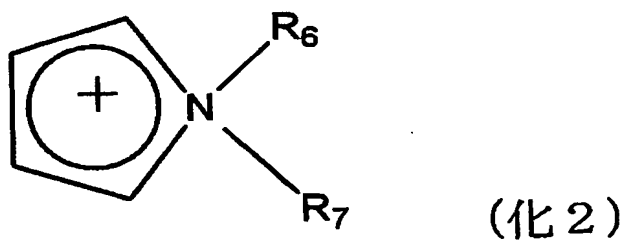
【0028】

【化1】



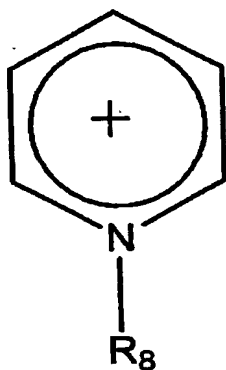
【0029】

【化2】



【0030】

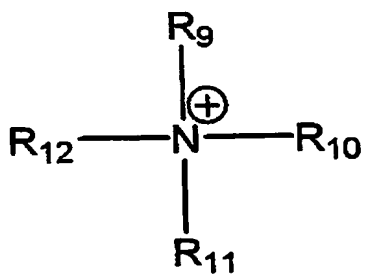
【化3】



(化3)

【0031】

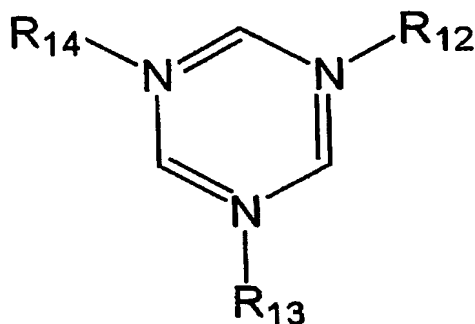
【化4】



(化4)

【0032】

【化5】



(化5)

ただし、(化1)～(化5)においてR₁～R₁₁は、それぞれ、H、アルキル基、ビニル基、アルコキシ基を示す。

【0033】

一方、本目的に適したイオン性液体におけるアニオンとしては、BF₄⁻、PF₆⁻、CF₃SO₃⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、(CF₃SO₂)₃C⁻を例示する事ができる。中でもBF₄⁻、PF₆⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻は本目的のアニオンとして良好に用いられる。

【0034】

一方、これらのイオン性液体に添加される溶質の添加量は、イオン性液体の液体としての性質が失われない範囲で任意に選択することができる。上記の様な溶質の上述したイオン性液体への溶解性は大きく、イオン性液体を用いることの有利な点になっている。

【0035】

本発明による電解質の他の構成要素であるTCNQ塩としては、特に限定されるものではないが、アンモニウムカチオンを用いたTCNQコンプレックス塩は好ましく用いられる。特に、本発明の目的には、N位をアルキル置換した含窒素複素環化合物をドナーとし、TCNQをアクセプタとするTCNQコンプレックス塩である事が好ましい。含窒素複素環化合物の例としては、ピリジン、ルチジンなどのピリジン誘導体、キノリン、イソキノリンなどの誘導体、アクリジン、フェナジン、フェナントロリンなどを例示する事ができる。またN位置置換アルキル基としてはブチル、アミル、ヘキシル、フェネチル、などを例示する事ができる。電解質としてこれらの塩は単独で、あるいは複数のTCNQ塩を混合して用いられ、必要に応じてグルコース重合体など添加物を加えても良い。

【0036】

例えば、その様なTCNQ塩の例として、N-n-ブチルイソキノリニウム (TCNQ)₂塩、およびN-イソアミルイソキノリニウム (TCNQ)₂塩、N, N-ペンタメチレン (ルチジン)₂ (TCNQ)₄塩、N-フェネチル・ルチジン (TCNQ)₂塩、あるいはこれらのTCNQ塩の混合物を例示する事ができる。特にこれらのTCNQ塩が好ましく用いられる理由は、これらの塩が比較的高い電導性を持つことと、加熱により溶融するというTCNQ塩としては特異な性質を持つためである。通常のTCNQ塩は加熱により溶融する事は無く、分解あるいは昇華する。

【0037】

電解コンデンサの電解質は、アルミニウム、タンタル、ニオブなどの弁金属上に形成された誘電体酸化皮膜の表面に配置される。これらの金属は電解コンデンサの陽極としての機能を持ち、その表面積を増大させるために、エッチング箔として用いたり、金属粉末の焼結体として用いたりする。そのためTCNQ塩が、上記エッチング箔の孔や焼結粉末の

隙間に充填されるようにしなくてはならない。溶融するという上記TCNQ塩の性質は、エッチングアルミニウム電極や焼結タンタル電極の内部まで溶融充填させるために用いられ、すぐれた製造方法となる。

【0038】

TCNQ塩の合成は、精製・脱水したアセトニトリルなどの溶剤にTCNQを溶解し、これにアンモニウム塩（例えば：沃化N-n-ブチルイソキノリニウム、など）を加え、析出するTCNQ塩結晶を分別・ろ過する事によって行なう。

【0039】

次に、本発明による電解質を構成するためのイオン性液体とTCNQ塩との複合化の方法についてのべる。この複合化により、優れた電子伝導性と陽極酸化性を持つ電解質を得る事ができる。

【0040】

アルミケースなどを用いる巻回型のコンデンサにおいては、アルミケースにイオン性液体とTCNQ塩を入れて加熱溶解し、そのアルミニウムケース内部にマニラ麻紙を挟ん巻き取られた陽極・陰極からなるコンデンサ素子を挿入・含浸する。電解コンデンサを形成する場合には、その後、封止、エージング工程を実施すれば良い。巻回型でない場合には、公知の手法でTCNQ塩を弁金属酸化皮膜上に形成した後に、それをイオン性液体に浸漬、引き上げればよい。電解コンデンサを形成する場合には、その後陰付け工程、外装工程、エージング工程を実施する。複合化の最も簡単な方法は、公知の手法でTCNQ塩を弁金属酸化皮膜上に形成した後に、それをイオン性液体に浸漬、引き上げる方法がある。電解コンデンサを形成する場合には、その後陰極形成工程、電極付け工程、外装工程、エージング工程を実施すれば良い。

【0041】

イオン性液体の添加量は、十分な陽極酸化性を有し、かつTCNQ塩の電子伝導性を損なわない範囲で選択される。一般的に、電子伝導性を損なわないという観点からは、イオン性液体の添加量が重量比でTCNQ塩の1/2以下である事が好ましく、1/10以下である事はより好ましい。一方、十分な陽極酸化性という観点からは、イオン性液体の添加量は重量比でTCNQ塩の1/1000以上である事が好ましく、1/100以上である事はより好ましい。すなわち、本発明の電解質におけるイオン性液体とTCNQ塩の好ましい重量比（イオン性液体/TCNQ塩）は1/2～1/1000の範囲であり、最も好ましい範囲は1/10～1/100の範囲である。

【0042】

この様に我々は、陽極酸化性を持つ含フッ素イオン性液体あるいは溶質を溶解した含フッ素イオン性と、TCNQ塩との複合化を行う事により、電子伝導性とイオン伝導性の両方に優れた特性を有するコンデンサ用電解質を提供する、と言う目的を達成する事ができる。

【実施例】

【0043】

（イオン性液体）

イオン性液体として、関東化学製の以下に記載する6種類のイオン性液体をもちいた。用いたイオン性液体の名称と融点、略称を記す。

【0044】

1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (mp-71℃) (IAと略す)、

1-Butylpyridinium tetrafluoroborate (mp-88℃) (IBと略す)、

1-Hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (mp-73℃) (ICと略す)、

1-Ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate (mp-9℃) (IDと略す)、

1-Hexyl-3-methylimidazolium bromide (mp-52℃) (IEと略す)、

1-Hexyl-3-methylimidazolium chloride (mp-85℃) (IFと略す)。

【0045】

イオン性液体に添加する溶質として市販の以下の5種類の溶質を用いた。

【0046】

Triethylmethylammonium hydrogen maleate (Yaと略す)、

Triethylmethylammonium hydrogen phthalate (Ybと略す)、

Triethylammonium hydrogen maleate (Ycと略す)、

Diammonium adipate (Ydと略す)

(TCNQ塩の合成)

本発明の電解質の構成要素であるTCNQ塩合成例についてのべる。

【0047】

(A) N-n-ブチルイソキノリニウム (TCNQ)₂塩

還流冷却器を取り付けたフラスコに市販の沃化n-ブチル (20mmol) とイソキノリン (20mmol) を加え、80℃に加熱した。黄色オイル状生成物が液相から分離するので、生成物が生じ始めたら加熱を中止し、温水 (約40℃) を使用して、反応が徐々に進行するように調整した。反応はほぼ100%近く進行するので、全体がオイル状になった時点で反応を中止した。生成物は加熱を中止すると直ちに結晶化 (固体化) した。エチルエーテルを用いて洗浄後、メタノールを用いて再結晶による精製を行なった。

【0048】

上記の方法で得られた沃化n-ブチルイソキノリン (25mmol) をアセトニトリル 30ml に、TCNQ (30mmol) をアセトニトリル 60ml に加熱溶解し、両液を穏やかに沸騰させながら混合した。混合後、還流させながら1時間加熱し反応を完了させた。反応終了後、1時間室温中に放置、5℃で一昼夜冷却後、生じた黒紫色結晶をろ過分離した。得られた結晶を少量の冷却アセトニトリルで洗浄し、さらにエチルエーテルで洗浄した。得られた塩の電気伝導度は3.4Ωcm、融点は210℃、収率は80%であった。

【0049】

(B) N-イソアミルイソキノリニウム (TCNQ)₂塩

沃化n-ブチルの代わり沃化n-イソアミルを用いた以外は、(A) と同じ方法でN-イソアミルイソキノリニウム (TCNQ)₂塩を合成した。得られたれ塩の電気伝導度は4.2Ωcm、融点は213℃、収率は78%、であった。

【0050】

(実施例1~4)

溶融合浸によってTCNQ塩電解質を形成することでアルミニウム電解コンデンサを試作し、得られた電解コンデンサに上記イオン性液体IA, IB, IC, IDを添加してそのコンデンサ特性を測定した。

【0051】

即ち、高倍率アルミニウムエッチド箔を、3%アジピン酸アンモニウム水溶液に浸漬し、70℃で印加電圧50Vの条件で陽極酸化を行ない、アルミニウム箔の表面に酸化被膜である誘電体皮膜を形成した。これを陽極箔・陰極箔としてリード線を取り付け、マニラ麻紙からなるセパレータを介して巻き取り、巻回型のコンデンサ素子を形成した。次に、溶融したTCNQ塩が含浸され易くするために、このコンデンサ素子を加熱してセパレータ紙を炭化した。

【0052】

N-n-ブチルイソキノリニウム (TCNQ)₂塩と各種イオン性液体(2%)を外装用のアルミニウムケースに充填し、210℃で熔融した。このケースに予熱した上記コンデンサ素子を挿入し、挿入後ただちに液体窒素を用いてアルミニウムケースを冷却した。

【0053】

次に、このケース上部にエポキシ樹脂を注入・加熱硬化させて封止した。この様にして得られた本発明のコンデンサを20Vで1時間エージングした後、初期容量、 $\tan \delta$ 、インピーダンス(120Hz)、および耐電圧(V)を測定した。なお耐電圧の測定は、電圧を一定速度で上昇させた時、漏れ電流が増加し始める電圧とした。耐電圧測定は測定誤差が大きいので、10個以上の素子を作製しその平均値とした。

【0054】

得られたコンデンサの特性を表1に示す。親水性のイオン性液体IA, IB, ではイオン性液体を添加しない比較例1と比べて初期容量、 $\tan \delta$ 、インピーダンスの値にはいずれも大きな違いは認められなかったが、耐電圧特性には大きな改善が認められ、これらのイオン性液体添加によりコンデンサ耐電圧特性の向上が実現できる事が分かった。一方、疎水性液体である、1C, 1Dではコンデンサ特性への影響はほとんど認められず、耐電圧特性の改善も大きくなかった。これは1A, 1Bと比較して、1C, 1Dにおける陽極酸化能力が小さいためだと思われる。

【0055】

(比較例1~3)

実施例1と同じ方法によってTCNQ塩を電解質とするアルミ電解コンデンサを試作し、そのコンデンサ特性を評価した(比較例1)。また、実施例1と同じ方法でイオン性液体IE, IFを添加して、そのコンデンサ特性を測定した(比較例2, 3)。測定結果を表1に示す。塩素、臭素を含むイオン性液体を添加した場合には、コンデンサ特性は著しく悪くなる事が分かった。

【0056】

【表1】

実験No	添加イオン性液体	初期特性			
		容量(μ F)	$\tan \delta$ (%)	インピーダンス(m Ω)	耐電圧(V)
実施例1	IA	6.8	2.2	90	25
実施例2	IB	6.7	2.2	98	28
実施例3	IC	6.7	2.3	92	19
実施例4	ID	6.4	2.5	97	17
比較例1	なし	6.8	2.1	92	16
比較例2	IE	7.6	3.4	870	0.1
比較例3	IF	6.3	4.4	1700	0.2

(実施例5~8)

N-n-ブチルイソキノリニウム (TCNQ)₂塩の代わりにN-イソアミルイソキノリニウム (TCNQ)₂塩をもちいて、実施例1と同じ溶融合浸によってイオン性液体IA, IB, IC, IDを2%添加したTCNQ塩電解質を形成することでアルミニウム電解コンデンサを試作し、そのコンデンサ特性を測定した。ただし、N-イソアミルイソキノリニウム (TCNQ)₂塩(塩B)を熔融・含浸する温度は215℃である。

【0057】

得られたコンデンサの特性を表2に示す。親水性のイオン性液体であるIA, IB,

ではイオン性液体を添加しない比較例 1 と比べて初期容量、 $\tan \delta$ 、インピーダンスの値にはいずれも大きな違いは認められなかったが、耐電圧特性には大きな改善が認められ、イオン性液体添加によりコンデンサ耐圧特性の向上が実現できる事が分かった。一方、疎水性のイオン性液体である、1 C, 1 D ではコンデンサ特性への影響はほとんど認められず、耐圧特性の改善も大きくなかった。これは、1 A, 1 B と比較して、1 C, 1 D における陽極酸化能力が小さいためだと思われる。

【0058】

【表 2】

実験No.	添加イオン性液体	初期特性			
		容量 (μ F)	$\tan \delta$ (%)	インピーダンス (m Ω)	耐圧 (V)
実施例 5	1 A	6.8	2.5	90	27
実施例 6	1 B	6.4	2.2	95	29
実施例 7	1 C	6.6	2.3	98	20
実施例 8	1 D	6.2	2.3	106	18

(実施例 9 ~ 12)

実施例 1 と同じ方法で溶融合浸によってイオン性液体 1 A, 1 B, 1 C, 1 D (それぞれ溶質 Y d を 15 % 溶解) を 5 % 添加した TCNQ 塩電解質を形成することで、アルミニウム電解コンデンサを試作し、そのコンデンサ特性を測定した。

【0059】

得られたコンデンサの特性を表 3 にしめす。イオン性液体を添加しない比較例 1 と比べて初期容量、 $\tan \delta$ 、インピーダンスの値にはいずれも大きな違いは認められなかったが、耐電圧特性には大きな改善が認められ、これらの溶質を溶解したイオン性液体添加によりコンデンサ耐圧特性の向上が実現できる事が分かった。

【0060】

【表 3】

実験No.	添加イオン性液体	初期特性			
		容量 (μ F)	$\tan \delta$ (%)	インピーダンス (m Ω)	耐圧 (V)
実施例 9	1 A-Y d	6.6	2.2	97	28
実施例 10	1 B-Y d	6.4	2.5	90	32
実施例 11	1 C-Y d	6.5	2.3	108	28
実施例 12	1 D-Y d	6.4	2.5	95	27

(実施例 13 ~ 15)

実施例 1 と同様の方法でアルミ電解コンデンサを試作し、得られた電解コンデンサに上記イオン性液体 1 A にそれぞれ溶質 Y a, Y b, Y c を 15 % 溶解し、その溶液を添加してそのコンデンサ特性を測定した。得られたコンデンサの特性を表 4 にしめす。イオン性液体を添加しない比較例 1 と比べて初期容量、 $\tan \delta$ 、インピーダンスの値にはいずれも大きな違いは認められなかったが、耐電圧特性には大きな改善が認められ、イオン性液体に添加された溶質の種類によらず、コンデンサ耐圧特性の向上が実現できる事が分かった。

た。

【0061】

【表4】

実験No	添加イオン 性液体	初 期 特 性			
		容量(μ F)	t a n δ (%)	インピーダンス (m Ω)	耐 圧 (V)
実施例 13	I A-Y a	6. 4	2. 7	9 4	2 9
実施例 14	I A-Y b	6. 0	2. 5	1 0 9	2 3
実施例 15	I A-Y c	6. 4	2. 6	9 4	2 6

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 TCNQ塩電解コンデンサのすぐれた高周波特性を損なうことなく高耐圧のコンデンサを実現する。

【解決手段】 上記課題を（１）含フッ素イオン性液体とTCNQ塩とを必須成分として含む電解質を用いる、（２）また、アニオン成分がフッ素を含む分子であることを特徴とするイオン性液体を含む電解質を用いる、（３）さらに、イオン性液体のアニオン席をPF₆、またはBF₄とする。（４）さらに、この様な構成の電解質に、アンモニウム塩、四級化アンモニウム塩、三級アミン、有機酸から選択された少なくとも一つを添加する、

（５）さらにTCNQ塩をN位をアルキル置換した含窒素複素環化合物をドナーとし、TCNQをアクセプタとする塩とする、ことにより解決する。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 8 2 8 2 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 9 4 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号

氏 名

鐘淵化学工業株式会社